

新規な反応熱量計を用いた各種モノマーの反応熱測定

技術部 第2技術室 化学計測班

藤田 和美

E-mail: fujita@kozml.eng.fukui-u.ac.jp

1. <緒言>

今までに轟産業と共同で開発した伝熱面積可変型の反応熱量計は重合経過に対して反応系内の粘性や付着物により総括伝熱係数 U 値と無関係に反応熱が測定できる事を明らかにした。熱損失速度は反応器内温度と外気温度の差で決まり液面の変動による装置の測定精度は2~3W程度であることを明らかにした。

これまでの知見を基に簡易で安価に製造できる反応熱量計の開発を行った。冷却伝熱面積可変型的方式では液面制御が複雑である。私が提案している電気ヒータによる入力補償方式では測定前に冷却伝熱面積を任意に固定することから簡単な構造となる。この方式による新規な反応熱量計の開発から基礎実験までを行い、種々のモノマーを用いて反応熱測定を行ったので、その結果について報告する。

2. <反応熱量計の熱収支式>

本反応熱量計の概略を図1に示す。熱収支式は反応温度が一定（定常状態）条件下で(1)式が成立する。

全発熱速度は

$$Q_h + Q_r = Q_m + Q_{loss} \quad (1)$$

Q_h : ヒータによる発熱速度[J/s]

Q_r : 重合反応による発熱速度[J/s]

Q_m : 除熱速度[J/s]

Q_{loss} : 熱損失速度[J/s]

(1)式の左辺は反応器内での発生した発熱速度を、右辺は反応器から冷却等により失われる熱量の熱収支を表している。本反応熱量計からの熱損失速度 Q_{loss} は、定電圧装置を用いた電気ヒータによる発熱速度 Q_h と測定される除熱速度 Q_m との差 ($Q_{loss} = Q_h - Q_m$) から求められる。

一方、除熱速度 Q_m は(2)式で表され、冷却水位を固定して冷却伝熱面積が変化しない場合 Q_m は、室温などの外的条件が大きく変化しなければ一定である。 Q_r は重合による反応熱の発生を表し、重合反応による反応熱の発生に伴い Q_m は減少する。反応熱の解析は、そのヒータに加わる電圧変化を計算すれば簡単に求まる。

$$Q_m = (T_2 - T_1) F C_p = U A (T_r - T_2) \quad (2)$$

T_2 : 冷却水出口温度[℃]

U : 総括伝熱係数[W/m²℃]

T_1 : 冷却水入口温度[℃]

A : 伝熱面積(可変) [m²]

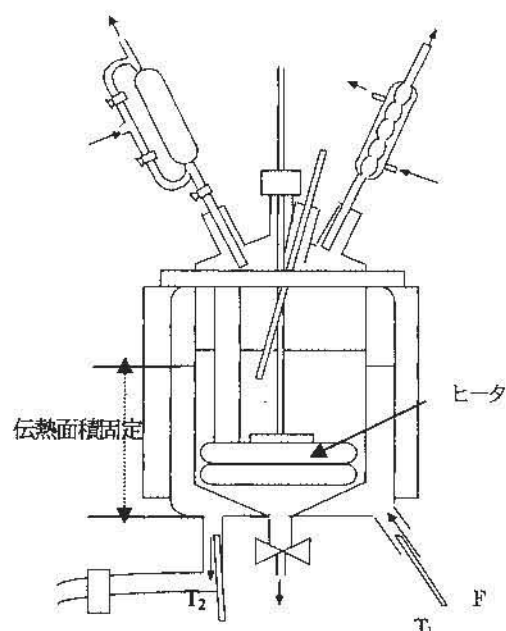


図.1 新規な反応熱量計の概略図

F : 冷却水流量[g/sec]

T_r : 反応液温度 [°C]

C_p : 冷却水比熱[J/g.°C]

一方、除熱速度は(2)式より明らかなように総括伝熱係数に関係なく冷却媒体の入口と出口温度差と冷却媒体の流量、冷却媒体の比熱のみで計算される。

冷却媒体流量は反応器内のジャケット部分の冷却媒体の水位を任意に固定することで水柱ヘッド差が固定し冷却媒体を安定に供給できる。今回の実験では冷却媒体に水道水を用いた。入口温度を安定に推移させるためには容量が7リットル程度のヘッドタンクを用い、設定流量は流量計を見ながら調整した。

入力補償方式による反応熱量計での全発熱速度は反応器の外側の冷却面積が一定であれば熱損失速度 Q_{loss} も気温や測定環境が大きく変化しなければ一定である。反応熱は反応が開始され重合に伴う発熱速度 Q_r が増加すれば、反応器内の温度の増加分に対応しヒータに加わる電圧が自動的に減少する。重合に伴う発熱速度等は8秒ごとに記録された反応温度、入口・出口温度とヒータに加わる電力差から計算される。

3. <装置の安定性について>

反応器は比較的小さい500ccの容器を用いて装置の安定性の実験を行った。

反応熱量計のシステムを立ち上げ温度制御を開始させて冷却水を285g/minに設定し、続いて反応器内に純水320.0gを投入した。反応温度は主ヒータを自動可変に加熱し、反応温度を50°Cに設定した。

冷却水位を固定して冷却伝熱面積が変化しない場合攪拌翼はパドル形4枚羽根で液深の中央付近に設定し

回転速度を300rpmとした。

反応器表面は開放状態とし、反応器内の観察ができる状態で行った。

新規な入力補償方式の簡易型反応熱量計を用いた装置の安定性についての実験結果の一例を図

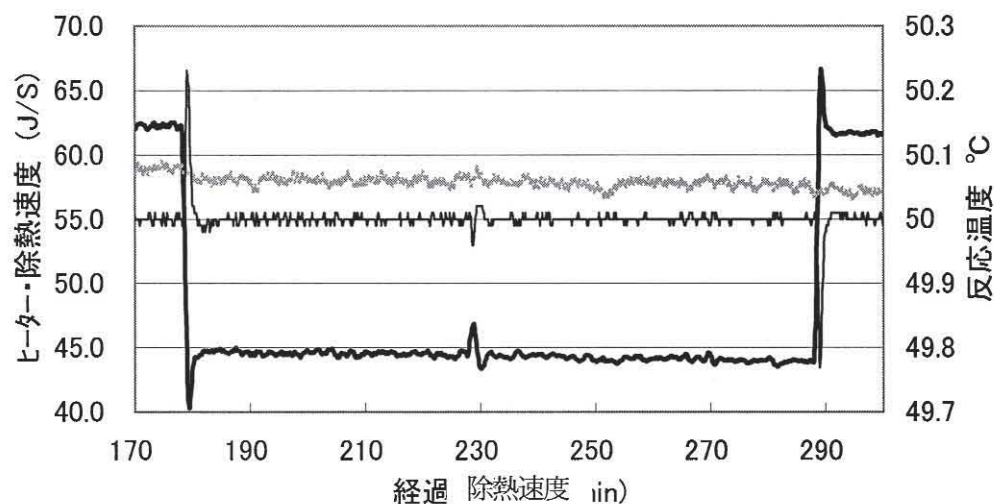


図 2. 50°C MV値 20 (P=1 I=15 D=215) 16.4.22

2に示す。

反応器内温度は $50.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で安定に推移している。安定になった180分付近で別の補助ヒータにより17.5W(J/S)を加えた場合の経過時間に対する主ヒータの電圧変化を記録し、ヒータ発熱速度を表したのが太い実線である。主ヒータによる発熱速度は62.5Wで安定しているが17.5Wが補助ヒータに加わるや否や40W

分から 300 分の区間では経過時間と共に 1W 程度が減少している。減少の原因は室温 (22~26℃) の緩やかな上昇によるものと思われる。反応温度は補助ヒータに電圧が加わった瞬間に温度上昇が見られるものの 2 分程度で基の設定温度となった。

電圧の変化を与えた瞬間は若干のオーバーシュート・アンダーシュートが観察されているが従来の方法に比べて冷却伝熱面積を固定する私が提唱している方式では装置の安定性が改良されている。230 分近くで変動しているのは反応器表面に接触し反応器内温度が 0.03℃ 下がり変動した。

4. <メタクリル酸ドデシルの重合反応に適用した場合の一例>

冷却伝熱面積固定で電気ヒータ入力補償方式を用いた反応熱量計によるメタクリル酸ドデシル (MAD) のマイクロフリタイザーを用いてモノマー滴径を小さくしたミニエマルジョン重合反応の重合挙動解析に適用した場合の一例を図 3 に示す。MAD は沸点も高く、水に対して難溶性であるモノマーでモル当たりの反応熱量も未知のモノマーである。今回の実験条件では反応温度を 50℃ とし、冷却水位は反応容器が全体の 20% が冷

却水で満たされ、冷却水量を 300g/min に設定した。

実験の処方はモノマー量が 66g で純水が 660g で乳化剤にドデシル硫酸ナトリウム、開始剤として過硫酸カリウムを各々 6.25、1.25g/l-water を用い、反応器の容量は

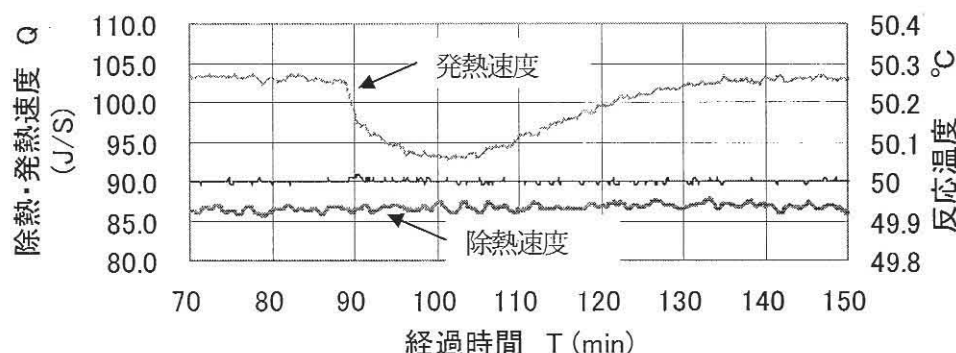


図. 3 MADモノマーを用いた経過時間と除熱・発熱速度の関係

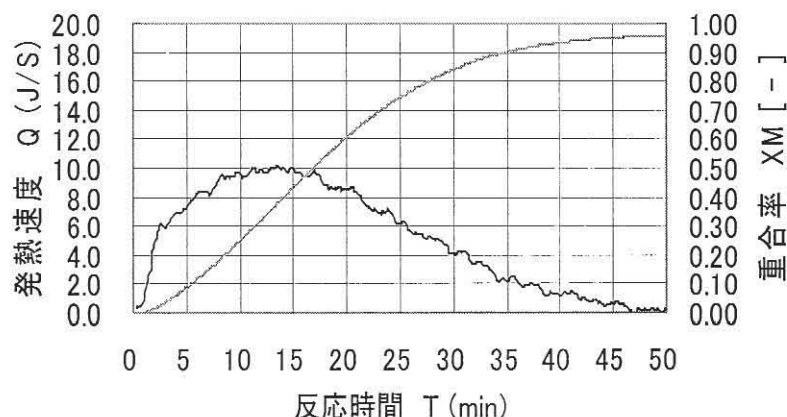


図. 4 MADの反応時間と発熱速度・重合率の関係

1000cc のものを使用した。ヒータ発熱速度は 103.5 J/S で安定しているが 89 分から反応熱が発生し重合が開始され 135 分近くで反応熱の発生がなくなり基準値である 103.5 J/S に戻っている。除熱速度は実験開始 70 分から 150 分まで安定に推移している。このことは装置の精度も高く、安定性も非常に高いことを示唆している。又この間の反応器表面からの熱損失速

度は一定している事を示している。

データの処理方法についての詳細は省略するがこの経過時間と発熱速度の関係から、反応熱の発生により電気ヒータの発熱速度が減少を始める時間 89 分近くを 0 とし反応時間と発熱速度の関係から重合率も求めることができる。このような方法で反応時間と発熱速度の積分値から重合率を求めて示したのが図 4 である。全発熱量が分かればモノマーの反応熱も計算できる。

用いたメタクリル酸ドデシルモノマー(MAD)は水に難溶性であり沸点も高く、反応温度 50℃ではモノマー蒸発は考えられないので 2 回の測定を行った所、1 mol 当たりの反応熱が 14.5 kcal と算出された。

5. <酢酸ビニルの乳化重合反応に適用した場合の一例>

酢酸ビニル(VAC)乳化重合反応では発熱速度も大きく反応温度を制御するのも大変困難である系に適用した。

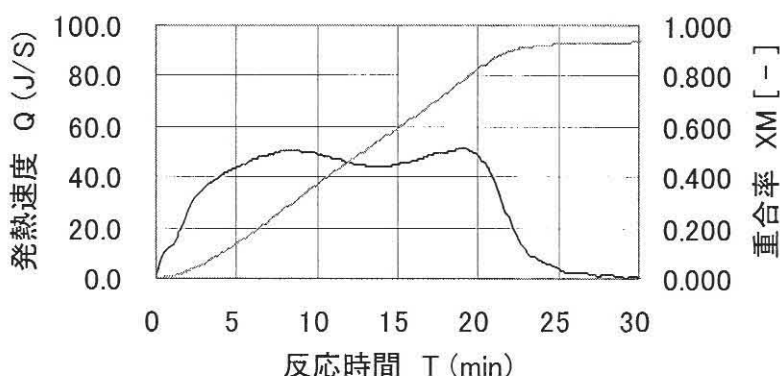


図. 5 VACの反応時間と発熱速度・重合率の関係

重合条件はモノマー量を 60g 純水 300g として乳化剤濃度、開始剤濃度を各々 0.7 と 2.5 g/l-water で行った実験結果の反応時間に対する発熱速度と重合率の関係の一例を図. 5 に示す。発熱速度は最大で 50J/S と大きく反応時間も 30 分で終了している。反応時間に対して 8 分程度で最大値に達した後 14 分近くまで緩やかに減少し、又、ゆっくりと 19 分

程度まで増加して、その後は 5 分程で 0 まで減少している。総発熱量からモル当たりの反応熱を測定したところ 21.0 Kcal と計算された。この値は文献で紹介されている 21.3 Kcal/mol に非常に近い値である。

6. <スチレン・メタクリル酸メチルの乳化重合反応に適用した場合>

詳細については省略するがスチレンでは 16.7 Kcal/mol、メタクリル酸メチルでは 12.5 Kcal/mol と総熱量からのモル当たりの反応熱が測定された。文献値として報告されている各々の値は 16.7、12.3 Kcal/mol と測定誤差の範囲で一致した。

7. <結 論>

以上、私が提唱した冷却伝熱面積を任意の位置に固定する新規な簡易型反応熱量計は通常の研究室の環境下で反応の状況も観察しながら反応熱も測定でき反応熱量計として使用できるということが実証された。

今回の報告でも示したように新たなモノマーが開発された場合でも簡単に反応熱の測定ができ、安全な化学工場プラント建設に向けた情報収集に役立つことが期待される。

謝 辞 この方式による新規な簡易反応熱量計の開発には轟産業商品開発センターとの共同研究において商品化で福井県の「ふくい産学官共同研究促進助成金」の援助を頂いたことに感謝申し上げます。